

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-176227

(43)Date of publication of application : 12.07.1989

(51)Int.CI.

C01G 37/04

(21)Application number : 62-333647

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1987

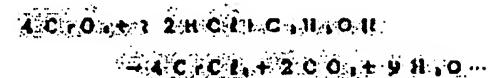
(72)Inventor : IIZUKA SAKAE

## (54) HIGH-PURITY CHROMIUM CHLORIDE WATER SOLUTION AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an aqueous solution having reduced content of impurity metal ion such as Na ion or Fe ion, by reacting a solution of chromic acid with an organic reducing agent capable of completely decomposing into carbon dioxide gas and water by reacting with hydrochloric acid and chromic acid.

**CONSTITUTION:** An chromic acid solution is produced by using sodium chromate obtained by subjecting chromium ore to alkali oxidation and baking as a starting raw material. Then an organic reducing agent (e.g. ethyl alcohol) capable of completely decomposing into carbon dioxide and water by reacting with hydrochloric acid and chromic acid is added to the chromic acid solution. The reaction expressed by the formula is carried out under conditions always containing the organic reducing agent in excess of hydrochloric acid in the above-mentioned system. As a result, aqueous solution of high-purity chromium chloride having impurity metal ion content shown in the equation; Na≤30ppm and Fe≤20ppm and containing no other metal is obtained thereby. The resultant chromium chloride aqueous solution is preferably used as electrolyte of redox electric cell or a dye auxiliary, etc.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平1-176227

⑫ Int.Cl.  
C 01 G 37/04識別記号  
厅内整理番号  
7202-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高純度塩化クロム水溶液及びその製造方法

⑮ 特 願 昭62-333647

⑯ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑰ 発明者 飯塚 栄 山口県徳山市晴海町1-2 日本化学工業株式会社徳山工場内

⑱ 出願人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番地1号

⑲ 代理人 弁理士 曽我道照 外4名

## 明細書

## 1. 発明の名称

高純度塩化クロム水溶液及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 塩化クロム水溶液中の不純物金属イオンが  $\text{Ni} \leq 30 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe} \leq 20 \text{ ppm}$  であり且つその他の金属イオンが実質上不在であることを特徴とする高純度塩化クロム水溶液。

2. 塩化クロム水溶液は濃度が  $\text{CrCl}_3$  として 2.5 重量 % 以上である特許請求の範囲第1項記載の高純度塩化クロム水溶液。

3. クロム酸溶液に炭酸及びクロム酸と反応して完全に炭酸ガスと水に分解しうる有機還元剤とを反応させることを特徴とする高純度塩化クロム水溶液の製造方法。

4. クロム酸、塩酸及び有機還元剤との反応は反応系において常に有機還元剤が過剰である条件下で行なわれる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

5. 有機還元剤は炭素数1~3のアルコールで

ある特許請求の範囲第3項または第4項記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は塩化クロム水溶液及びその製造方法に関するもので、更に詳しくはクロム酸溶液に塩酸と特定の有機還元剤を加えて得られる高純度塩化クロム水溶液及びその製造方法に関するもの。

## 【従来の技術】

従来、塩化クロムの製造方法としてはクロム鉱石をアルカリ酸化焼成して得た重クロム酸ソーダ溶液に硫酸を加え、有機物で還元して硫酸クロム溶液とし、これに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて水酸化クロムまたは炭酸クロムの沈澱を造り、汎過、水洗した後、塩酸を加えて溶解する方法が採用されていた。

また、クロム鉱石を炭素還元剤を用いて電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを硫酸で抽出処理し、この溶液を電気分解して金属クロムとし、金属クロムに塩酸を加えて塩化クロムを製造する

方法、あるいはクロム鉱石を炭素還元剤を用いて電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを塩酸に溶解し、この溶解抽出液にアミンまたはメチルイソブチレン等の有機溶媒と接触させて抽出液中の鉄分を抽出分離して塩化クロムを製造する方法がある(特開昭62-78117号公報)。

【発明が解決しようとする問題】

従来法のうち水酸化クロムまたは炭酸クロムを塩酸で溶解する方法は、硫酸クロムに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて得た水酸化クロム沈澱または炭酸クロム沈澱の水洗が大変難しく、水酸化クロムまたは炭酸クロム中のナトリウムまたは硫酸塩等の不純物を除くことができず、高純度の塩化クロム溶液が得られにくい。

また、高炭素フェロクロムを塩酸で処理する方法は、分離する際には鉄含有物の処理量が多くなり、無害化処理など多大の費用を要する欠点がある。

更に、高炭素フェロクロムを塩酸で処理し、有機溶媒で鉄分を抽出する方法は、工程が複雑とな

り管理上問題がある。

本発明はこれらの欠点を解消し、不純物含有量が極めて少ない高純度塩化クロム水溶液を容易な方法により製造することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明者は以上の諸点に鑑み、慎重研究したところ、クロム酸溶液に塩酸及び特定の有機還元剤を反応させることにより高純度塩化クロムが工業的に有利に製造できることを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は塩化クロム水溶液中の不純物金属イオンが  $\text{Na} \leq 30 \text{ppm}$ ,  $\text{Fe} \leq 20 \text{ppm}$  であり且つその他の金属イオンが実質上不在であることを特徴とする高純度塩化クロム水溶液に係る。

更に、本発明はクロム酸溶液に塩酸及びクロム酸と反応して完全に炭酸ガスと水に分解しうる有機還元剤とを反応させることを特徴とする高純度塩化クロム水溶液の製造方法に係る。

【作用】

通常、塩化クロムはクロム源の工業的製造法の

故に、また、6価クロム化合物が侵食性、酸化性を有するために不純物金属イオン、特に  $\text{Na}^+$  及び  $\text{Fe}^{2+}$  が不可避的に多量に混入するものであるが、本発明に係る塩化クロムはこれらのイオンが前記のように極めて少ないことを特徴としている。

のみならず、その他の金属イオンも実質的に含有していない高純度のものであって、このことは後述する実験例からも理解できる。

また、本発明に係る高純度塩化クロムは多くの場合  $\text{CrCl}_3$  として 25 質量% 以上の水溶液であるが、好ましくは 35 質量% 以上であり、更に必要に応じてこれを濃縮して結晶とすることができる。

係る高純度塩化クロム水溶液は前記の方法を特徴として製造することができ、この方法は操作的にみて容易であり、工業的に有利な方法である。

まず、本発明でクロム原料とするクロム酸溶液は、クロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得たクロム酸ソーダを出発原料とし、種々の精製処理を施して得た無水クロム酸( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を出発原料として

調製されるものである。この原料クロム酸は硫酸クロムに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて得た水酸化クロムまたは炭酸クロムを原料とする方法や高炭素フェロクロムを硫酸または塩酸で溶解する方法に比べ、 $\text{Fe}^2$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  等の不純物が極めて少ないものである。

なお、クロム酸溶液としては反応系において溶液であればよく、当初の反応時に無水クロム酸を使用することも可能であるが、多くの場合はこれに水を加え、溶解して溶液を調製し、また、その濃度は特に限定されない。

次に、本発明において使用する有機還元剤としては、後述の還元反応において完全に炭酸ガスと水に分解し、実質的に有機分解物が残らないものであれば特に限定されるものではないが、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、アロヒルアルコール等の 1 価アルコール、エチレングリコール、アロヒレングリコール等の 2 価アルコールが好適に使用できる。また、他のものとしては、グルコースなどの多糖類を用いることができる。

更に、塩酸は工業用のもので、合成塩酸または副生塩酸のいずれでも良く、通常はHCl濃度が35%、比重1.15のものが用いられるが、特に濃度は限界されない。

これらの諸原料は本発明の目的上可及的に高濃度のものを用いることが望ましい。

しかして、これらの高濃度諸原料は比較的容易に調製または入手することができる。

クロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加えて塩化クロムとする反応は、有機還元剤に例えばエチルアルコールを使用した場合で示せば次式で表すことができる。



前記反応式(1)で示すようにクロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加えて高純度塩化クロムを製造するに当たり重要なことはクロム酸を塩化クロムに転換するに要する塩酸量を $a$ 、クロム酸を還元するに必要な有機還元剤の理論量を $b$ とすると、反応系が常に $a < b$ の関係を保持するような量的関

行しておき、続いて塩酸と有機還元剤を加える方法である。この時的一部先行還元反応の還元率は20%以下にする必要があり、還元率が20%を超えると反応時にクロムの水酸化物のゲルが発生し、続いて塩酸を塩酸を加えても溶解せず、塩化クロム溶液の水不溶分となってしまう。

なお、一部還元反応を終了後、塩酸と有機還元剤の添加全量を混合して加えることが望ましい。これは万一の場合でも塩酸の添加量が有機還元剤添加量よりも過剰にならないようにするためである。

②クロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加える際に、充分な仕込み精度を有する定量ポンプを使用する方法がある。この方法で有機還元剤の仕込み速度を塩酸の仕込み速度より大となるように設定して塩酸と有機還元剤を加えるものである。

なお、本反応は酸化還元反応であるため、かなりの発熱を伴って速やかに進行するので、過熱による突沸や激しいヒュームの発生を避けるように穏やかに反応させることが望ましい。

側で反応させることである。すなわち、塩酸より有機還元剤が過剰である条件にあることである。この理由は、前記条件を欠く場合にはクロム酸と塩酸とが次式



に示すような副反応を生じて塩化クロミルが生成するからである。

係る塩化クロミルは有臭な赤褐色を呈するガスであり、通常の除外方法では除外が困難で作業環境を悪化するばかりか、反応作業そのものが続行できなくなってしまう。また、当然のことながら塩化クロミルが発生すると、クロム損失の原因となる。

このように本発明に係る方法では、上記の副反応を可及的に避けて行なうことが必要であるため、前記の量的関係を保持することが重要であるが、このような条件を満たす反応基準としては例えば次のようなことが実験的である。

①クロム酸溶液に予め還元するに必要な理論量の1部の有機還元剤だけを加え、還元反応を一部先

行しておき、続いて塩酸と有機還元剤を加える方法である。この時的一部先行還元反応の還元率は20%以下にする必要があり、還元率が20%を超えると反応時にクロムの水酸化物のゲルが発生し、続いて塩酸を塩酸を加えても溶解せず、塩化クロム溶液の水不溶分となってしまう。

なお、一部還元反応を終了後、塩酸と有機還元剤の添加全量を混合して加えることが望ましい。これは万一の場合でも塩酸の添加量が有機還元剤添加量よりも過剰にならないようにするためである。

②クロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加える際に、充分な仕込み精度を有する定量ポンプを使用する方法がある。この方法で有機還元剤の仕込み速度を塩酸の仕込み速度より大となるように設定して塩酸と有機還元剤を加えるものである。

なお、本反応は酸化還元反応であるため、かなりの発熱を伴って速やかに進行するので、過熱による突沸や激しいヒュームの発生を避けるように穏やかに反応させることが望ましい。

また、反応終了後は暫時熟成後、そのまま製品とすることができますが、必要であれば更に加熱濃縮または結晶化することもできる。

かくして、本発明に係る方法によれば塩化クロミルの生成を実質的に抑制して高収率、高純度の塩化クロム水溶液を製造することができる。

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。

#### 実施例1

コンデンサー付きのガラス製反応槽に60質量%クロム酸溶液100kgを入れた。これに99.5質量%エチルアルコール1.38kgを水1.38kgで希釈した溶液を30分で加えた。次に、35質量%塩酸187.7kgにエチルアルコール5.52kgを混合した溶液を徐々に添加して反応を行なった。この時の添加は2時間であった。添加終了時の液温は121°Cであった。

添加終了時から更に1.5時間搅拌を続けて還元反応を完結させた。この反応中に塩化クロミルの発生は見られず、作業は順調に終了した。

得られた塩化クロム溶液の組成は次の通りであり、不純物が極めて少なものであった。

CrCl <sub>3</sub>	33.5 重量%
Fe	5 ppm
Na	1.2 ppm
Pt	検出されず
Mo	検出されず
Ni	検出されず
Al	検出されず
Ca	検出されず
Mo	検出されず
Si	検出されず
Se	検出されず

#### 実施例2

コンデンサー付きのガラス製反応槽に60重量%クロム酸溶液100kgを入れた。これに99.5重量%エチルアルコール6.9kgを水6.9kgで希釈した溶液を定量ポンプを使用して115g/分の添加速度で添加した。同時に35重量%塩酸187.7kg/分を定量ポンプを使用して125.2g/分の添加速度で添加した。この添加速度はエチルアルコールは2時間、塩酸は2.5時間で添加する速度である。添加終了時の

液温は120°Cであった。

添加終了時から1.5時間攪拌を続け、還元反応を完結した。この反応中に塩化クロミルの発生は見られず、作業は順調に終了した。得られた塩化クロムの組成は次の通りであり、不純物が極めて少なものであった。

CrCl <sub>3</sub>	32.9 重量%
Fe	4 ppm
Na	1.2 ppm
Pt	検出されず
Mo	検出されず
Ni	検出されず
Al	検出されず
Ca	検出されず
Mo	検出されず
Si	検出されず
Se	検出されず

#### 実施例3

実施例2において、エチルアルコールの代わりにエチレングリコール11.2kgを水11.2kgで

希釈した溶液を用いた以外は全く同様な方法にて反応させて塩化クロミルの発生を見ることなく塩化クロムを製造した。

その品質は実施例2とほぼ同様の品質のものであった。

#### 比較例1

コンデンサー付きのガラス反応槽に60重量%クロム酸溶液100kgを入れた。これに99.5重量%エチルアルコール6.9kgを水6.9kgで希釈した溶液を定量ポンプを使用して115g/分の添加速度で添加した。同時に、35重量%塩酸187.7kgを定量ポンプを使用して312.8g/分の添加速度で添加した。この添加速度はエチルアルコールは2時間、塩酸は1時間で添加する速度であった。

エチルアルコール及び塩酸を添加開始30分後、反応系においてクロム酸に対するエチルアルコールの還元剤量が添加する塩酸量より小さくなり始めると、反応槽のコンデンサー口から赤褐色の塩化クロミルガスが発生し、作業を続行することが

できなくなった。

#### 比較例2

コンデンサー付きのガラスライニング製反応槽に、水260kg、68重量%重クロム酸ソーダ(Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)100kg、98重量%硫酸91.31kgを入れ、99.5重量%エチルアルコール5.3kgに水5.3kgで希釈した溶液を2時間で添加して還元反応を行なった。反応終了時の液温は121°Cであり、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>濃度20.0重量%の溶液447kgが得られた。

この硫酸クロム溶液に20重量%苛性ソーダ溶液274kgを1時間かけて添加し、水酸化クロムを生成させ、フィルタープレスで汎過し、水酸化クロム235kgを得た。この水酸化クロムには多量の硫酸ナトリウムが含まれていたので10倍の水を使用してリバブルを3回反復した。これにより次の組成の水酸化クロム152kgが得られた。

水分	59.8 重量%
Cr(OH) <sub>3</sub>	30.0 重量%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.0 ppm

S O. 350 ppm

この水酸化クロムに35質量%塩酸を加えて  
65℃で溶解反応を行ない、次の組成の塩化クロ  
ム溶液を得た。

CrCl<sub>3</sub> 24.1 質量%

N a 89 ppm

S O. 183 ppm

F e 52 ppm

本例方法は実施例1及び2に比べ工程も複雑で、  
作業も大変である上に得られる塩化クロムの不純  
物含有量も高くなつた。

## 【発明の効果】

本発明に係る高純度塩化クロム水溶液は金属イ  
オン、特にN a、F eの少ない高純度のものであり、  
このものはレドックス電池の電解液、染色助剤、  
高純度塩化クロムの原料等に有用である。

また、本発明に係る製造方法によれば、係る高  
純度塩化クロム水溶液が工業的に有利に製造する  
ことができる。